

8801

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-183209

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B22F 9/30		B22F 9/30	Z
H01B 1/00		H01B 1/00	H
1/02		1/02	Z
// H05K 1/09		H05K 1/09	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-345154	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋 5 丁目11番 3 号
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 12月25日	(72) 発明者	阿部 功 愛媛県新居浜市王子町 3-148

(54) 【発明の名称】 鱗片状銀粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スクリーン印刷などで電気回路を形成する厚膜プロセス用金属ペースト材料および導電性塗料用に適した $0.5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ の微細な鱗片状銀粉末を安価に製造する方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属塩と、酸化銀とを混合し、空气中で焙焼を行い、酸化銀を熱分解し金属銀とした後、ボールミル、スタンブミル、サンドミルなどの粉碎機により得られた銀粉末を鱗片化处理し、その後アルカリ土類金属塩を酸で溶解することからなる微細な鱗片状銀粉末の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種のアルカリ土類金属塩と、酸化銀とを混合し、空气中で焙焼を行い、酸化銀を熱分解し金属銀とした後、得られた銀粉末とアルカリ土類金属塩の混合物を鱗片化処理し、鱗片化処理後アルカリ土類金属塩を酸で溶解することからなる微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

【請求項 2】 アルカリ土類金属塩が、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムである請求項 1 に記載の微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

【請求項 3】 アルカリ土類金属塩と酸化銀との混合を固体で行う請求項 1 または 2 に記載の微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

【請求項 4】 アルカリ土類金属塩と酸化銀との混合をそれぞれの水溶性塩溶液を混合し、炭酸アルカリもしくは苛性アルカリで沈殿を生成させて行う請求項 1 または 2 に記載の微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

【請求項 5】 アルカリ土類金属塩と酸化銀との混合をどちらか一方が固体であり、他方の水溶性塩溶液に懸濁させ、炭酸アルカリもしくは苛性アルカリで水溶性塩の沈殿を生成させて行う請求項 1 または 2 に記載の微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

【請求項 6】 アルカリ土類金属塩の混合重量が、酸化銀が熱分解して生成する金属銀の重量の 0.1 倍以上、2 倍以下とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

【請求項 7】 焙焼温度を 350℃ 以上、1200℃ 以下とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

【請求項 8】 生成する鱗片状銀粉末の平均粒径が 0.5 μm ～ 50 μm である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の微細な鱗片状銀粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スクリーン印刷などで電気回路を形成する厚膜プロセス用金属ペースト材料および導電性塗料用に適した微細な鱗片状銀粉末の製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 スクリーン印刷などで電気回路を形成する厚膜プロセス用金属ペースト材料および導電性塗料用には、平均粒径が 0.5 μm ～ 50 μm の微細な鱗片状銀粉末が使用されている。従来、前述の厚膜プロセス用の金属ペーストに使用される微細な銀粉末は、銀塩のアンモニア錯塩や有機錯体を水溶液中で還元剤によって、液中還元する方法で製造されてきた。

【 0 0 0 3 】 しかし、この方法では、生成する銀粒子の凝集を防ぐために、ゼラチンやアラビアゴムなどの保護コロイド剤を添加することが必要であった。したがって

て、従来の製造方法では、銀粒子を還元した残りの廃液中に、多量の高分子有機物や、アンモニアなどの錯形成剤が残留し、廃液の処理が非常に困難かつ高価なものとなっていた。

【 0 0 0 4 】 さらに、上述の方法により得られた銀粉を、鱗片状の銀粉末に加工する際には、ボールミル、スタンプミル、サンドミルなどの粉碎機を使用して物理的な力で銀粉末をつぶして鱗片化しているが、得られた銀粉をそのまま粉碎機で処理すると鱗片化加工の際に銀粒子同士が結合し、非常に粗大な鱗片状銀粉となる。

【 0 0 0 5 】 そのため、一般的に微細な鱗片状銀粉末を製造する際には、銀粒子の結合による粗大化を防止するために、ステアリン酸などの脂肪酸やパーム油などの油脂を添加している。

【 0 0 0 6 】 しかし、これらの脂肪酸や油脂が製造される鱗片状銀粉末に付着するため、鱗片状銀粉末を分散させてペーストや塗料を製造する際、分散媒の種類によっては分散不良を引き起こす原因となる。また、これらの鱗片化の際に添加される脂肪酸や油脂は、非常に除去が困難であるため、脂肪酸や油脂類と濡れ性の悪い分散媒は實際上使用が困難であり、ペースト、塗料の組成を制限するという問題があった。

## 【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、スクリーン印刷などで電気回路を形成する厚膜プロセス用金属ペースト材料および導電性塗料用に適した 0.5 μm ～ 50 μm の微細な鱗片状銀粉末を安価に製造する方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決するために液中での還元操作を行うことなく乾式反応で微細な銀粉末を得、鱗片状の銀粉末とする方法である。

【 0 0 0 9 】 本発明の課題を解決するための手段は、酸化銀が分解し生成する金属銀の相互拡散をアルカリ土類金属塩により抑制し、微細な銀粉末を得る。得られた銀粉に、アルカリ土類金属塩と混合された状態でボールミル、スタンプミル、サンドミルなどの通常金属粉末を鱗片化する手法を適用することで、生成する鱗片状銀粉末の表面を有機物で汚染することなく微細な鱗片状銀粉を製造することができる。

【 0 0 1 0 】 すなわち、本発明は、少なくとも 1 種のアルカリ土類金属塩と、酸化銀とを混合し、空气中で焙焼を行い、酸化銀を熱分解し金属銀とした後、ボールミル、スタンプミル、サンドミルなどの粉碎機により得られた銀粉末を鱗片化処理し、その後アルカリ土類金属塩を酸で溶解することからなる微細な鱗片状銀粉末の製造方法である。

【 0 0 1 1 】 本発明に用いるアルカリ土類金属塩は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、

炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0012】上述のアルカリ土類金属塩と酸化銀との混合は、双方を固体で混合する方法、それぞれの水溶性塩溶液を混合し、炭酸アルカリもしくは苛性アルカリで沈殿を生成させて行う方法、どちらか一方を固体とし、他方の水溶性塩溶液に懸濁させ、炭酸アルカリもしくは苛性アルカリで水溶性塩の沈殿を生成させて行う方法から選択できる。

【0013】また、アルカリ土類金属塩の混合重量は、酸化銀が熱分解して生成する金属銀の重量の0.1倍以上、2倍以下が好ましく、焙焼温度は、350℃以上、1200℃以下とすることが好ましい。さらに、銀粉の粉碎と鱗片化処理をアルカリ土類金属塩と銀粉末とが混合状態で行う微細な鱗片状銀粉末の製造方法である。上述の方法により、平均粒径が0.5μm~50μmである微細な鱗片状銀粉末を製造することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】従来、乾式反応により微細な銀粉末を得ることは困難であった。その理由は、銀が低融点であるため、酸化銀などの銀塩が分解する温度まで昇温すると生成した金属銀同士の相互拡散が進行し、得られる銀粉末が粗大化するためである。

【0015】よって、本発明では、酸化銀が分解し生成する金属銀の相互拡散をアルカリ土類金属塩により抑制し、微細な銀粉末を得る。

【0016】また、微細な銀粉末とアルカリ土類金属塩とが合された状態でボールミル、スタンプミル、サンドミルなどの通常金属粉末を鱗片化する手法を適用することで生成する鱗片状銀粉末の表面を有機物で汚染することなく微細な鱗片化が可能となる。

【0017】以下に本発明について詳細に説明する。

【0018】本発明に用いるアルカリ土類金属塩は、酸化物、炭酸塩、水酸化物を用いることが可能であり、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0019】本発明で使用するアルカリ土類金属塩は、酸化銀の分解温度では、熔融、蒸発および酸化銀と化合することはない。そのため、酸化銀の分解反応中も固体として存在し、酸化銀の分解反応で生成する金属銀の相互拡散の障壁としてはたらく金属銀粒子の粗大化を抑制する。

【0020】酸化銀が分解する温度で熔融、蒸発および酸化銀と化合することのない化合物は他にも存在するが、金属銀の相互拡散防止効果、酸化銀の分解反応後の酸洗除去の容易さの点で本発明に用いるアルカリ土類金属塩が最も有効である。

【0021】本発明では、酸化銀の分解反応時に金属銀

の相互拡散の障壁としてはたらくアルカリ土類金属塩が固体状態で機能を発揮するため酸化銀とアルカリ土類金属塩との混合は重要である。

【0022】混合方法としては、アルカリ土類金属塩と酸化銀との混合をそれぞれ固体で行う方法、アルカリ土類金属塩と酸化銀との混合をそれぞれの水溶性塩溶液を混合し、炭酸アルカリもしくは苛性アルカリで沈殿を生成して行う方法、アルカリ土類金属塩と酸化銀の混合をどちらか一方を固体状とし、他方の水溶性塩溶液に懸濁させ、炭酸アルカリもしくは苛性アルカリで水溶性塩の沈殿を生成して行う方法がある。いずれの方法においても、酸化銀とアルカリ土類金属塩のとの混合は、できる限り均一であることが望ましい。

【0023】アルカリ土類金属塩と酸化銀の混合比率は、酸化銀が分解して生成する金属銀の重量の重量比で0.1倍以上、2倍以下が好ましい。

【0024】混合比が0.1倍以下では、アルカリ土類金属塩の相互拡散防止効果が十分発揮されず分解反応後の金属銀粒子が粗大となる。また混合比を2倍以上としてもアルカリ土類金属塩の相互拡散防止効果は変わらず、分解反応後の酸溶解時に酸の使用量が増加するだけである。

【0025】混合物の焙焼温度は、350℃以上、1200℃以下が好ましい。分解温度が350℃以下では、大気圧下では、酸化銀の分解反応が開始せず未分解の酸化銀が残存する。

【0026】また、1200℃以上に上げて著しい球形性の改善につながらないとともに熔融金属銀液滴の粘度が下がり、銀液滴の合一が激しくなり生成金属銀粉末が粗大となる。

【0027】鱗片化処理は、酸化銀分解後アルカリ土類金属塩が混合された状態で行う。本発明の鱗片化処理は、常法であるスタンプミル、ボールミル、サンドミル等の粉碎機を使用して銀粒子を物理的衝撃力でつぶす方法を使用する。

【0028】本発明においては、生成した銀粒子表面に微細なアルカリ土類金属塩が付着しており、このアルカリ土類金属塩が鱗片化の際の銀粒子相互の結合を阻害し、鱗片化時の銀粒子の粗大化を防止する。そのため、常法における脂肪酸や油脂類の添加を行う必要がなく、高純度であり鱗片化処理の後、分散媒に最適な表面処理を施すことが出来るため任意の分散媒に分散可能となる。

【0029】鱗片化処理終了後アルカリ土類金属塩は、酸洗により除去する。ここで使用する酸は、アルカリ土類金属塩を溶解する酸ならどのような酸でも使用可能であるが、工業的には、金属銀の溶解性のない硫酸、塩酸のどちらかを使用するのが望ましい。

【0030】

【実施例】

【実施例 1】試薬 1 級硝酸銀 95g を純水 500ml に溶解し、その溶液に試薬 1 級水酸化マグネシウム 30g を添加し攪拌機で 30 分間攪拌後、試薬 1 級水酸化ナトリウム 22g を純水 200ml に溶解させた溶液を添加し 30 分間攪拌した。得られた殿物を吸引ろ過で分離後、80℃で 12 時間大気乾燥を行った。得られた乾燥物を乳鉢で解砕し大気中 400℃で 1 時間焙焼を行った。

【0031】得られた焙焼物をスタンプミルで 12 時間処理を行い鱗片粉とした。鱗片化処理後に得られた処理物を 500ml の純水中に懸濁させ、55g の試薬 1 級硫酸を添加し 30 分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解した。マグネシウム塩の溶解後、吸引ろ過し、ろ別した銀粉末は、1 リットルの純水で 2 回水洗し、50℃で 12 時間大気乾燥を行った。

【0032】以上の操作で 55g の銀粉末を得た。得られた銀粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約 1 μm 程度の鱗片状の銀粉末であった。

【0033】（実施例 2）試薬 1 級硝酸銀 50g を純水 300ml に溶解し、その溶液に試薬 1 級水酸化マグネシウム 15.8g を添加し攪拌機で 30 分間攪拌後、試薬 1 級水酸化ナトリウム 11.8g を純水 100ml に溶解させた溶液を添加し 30 分間攪拌した。得られた殿物を吸引ろ過で分離後、80℃で 12 時間大気乾燥を行った。得られた乾燥物を乳鉢で解砕し大気中 600℃で 1 時間焙焼を行った。

【0034】得られた焙焼物をサンドミルで 2 時間処理を行い鱗片粉とした。鱗片化処理後に得られた処理物を 500ml の純水中に懸濁させ、50g の試薬 1 級硫酸を添加し 30 分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解した。マグネシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別した銀粉末は、1 リットルの純水で 2 回水洗し、50℃12 時間大気乾燥を行った。

【0035】以上の操作で 28g の銀粉末を得た。得られた銀粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約 3 μm の鱗片状の銀粉末であった。

【0036】（実施例 3）試薬 1 級硝酸銀 95g を純水 500ml に溶解し、その溶液に試薬 1 級水酸化ナトリウム 24g を純水 200ml に溶解させた溶液を添加し 30 分間攪拌した。得られた殿物を吸引ろ過で分離後、試薬 1 級水酸化

マグネシウム 30g と純水 100ml を混合し直径 5mm のジルコニアボールを使用してボールミルで 12 時間粉碎混合した。ボール分離後殿物を吸引ろ過で分離し、80℃で 12 時間大気乾燥を行った。得られた乾燥物を乳鉢で解砕し大気中 800℃で 1 時間焙焼を行った。

【0037】得られた焙焼物を直径 1mm のジルコニアボールを使用して湿式ボールミルで 48 時間処理を行い鱗片粉とした。鱗片化処理後に得られた処理物を 500ml の純水中に懸濁させ、55g の試薬 1 級硫酸を添加し 30 分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解した。マグネシウム塩を溶解後吸引ろ過し、ろ別した銀粉末は、1 リットルの純水で 2 回水洗し、50℃12 時間大気乾燥を行った。

【0038】以上の操作で 50g の銀粉末を得た。得られた銀粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約 8 μm の鱗片状の銀粉末であった。

【0039】（実施例 4）試薬 1 級硝酸銀 95g を純水 500ml に溶解し、その溶液に試薬 1 級水酸化カルシウム 40g を添加し攪拌機で 30 分間攪拌後試薬 1 級水酸化ナトリウム 22g を純水 200ml に溶解させた溶液を添加し 30 分間攪拌した。得られた殿物を吸引ろ過で分離後 80℃で 12 時間大気乾燥を行った。得られた乾燥物を乳鉢で解砕し大気中 400℃で 1 時間焙焼を行った。

【0040】得られた焙焼物をサンドミルで 2 時間処理を行い鱗片粉とした。鱗片化処理後に得られた処理物を 500ml の純水中に懸濁させ、110ml の試薬 1 級塩酸を添加し 30 分間攪拌し、カルシウム塩を溶解した。カルシウム塩を溶解後吸引ろ過し、ろ別した銀粉末は、1 リットルの純水で 2 回水洗し、50℃12 時間大気乾燥を行った。

【0041】以上の操作で 58g の銀粉末を得た。得られた銀粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約 3 μm の鱗片状の銀粉末であった。

【0042】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の方法によれば、スクリーン印刷などで電気回路を形成する厚膜プロセス用金属ペースト材料および導電性塗料用に適した 0.5 μm ～ 50 μm の微細な鱗片状銀粉末を容易に製造することができる。